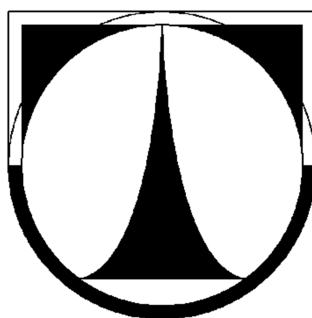


Technická univerzita v Liberci

Fakulta strojní



Jan Drobeček

**VLIV TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ NA STRUKTURU  
ALUMINIDŮ ŽELEZA LEGOVANÝCH ZIRKONIEM**

Bakalářská práce

2011



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B2341 - Strojírenství

Materiály a technologie

Materiálové inženýrství

Vliv tepelného zpracování na strukturu aluminidů železa  
legovaných zirkoniem

Effect of heat treatment on the structure of iron aluminides  
alloyed by zirconium

**Jan DROBEČEK**

**KMT - B - 180**

Vedoucí práce:

RNDr. Věra Vodičková, Ph.D.

Konzultant:

Ing. Pavel Kejzlar

**Rozsah práce:**

počet stran textu	36
počet obrázků	32
počet tabulek	8
počet grafů	0
počet příloh	0

**Datum: 26.05.2011**

# ANOTACE

## TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

### FAKULTA STROJNÍ

#### Katedra materiálů

Studijní program: 2341 B – Strojírenství  
Bakalář: Jan Drobeček  
Téma práce: Vliv tepelného zpracování na strukturu aluminidů železa legovaných zirkoniem  
Číslo BP: KMT – B - 180  
Vedoucí práce: RNDr. Věra Vodičková, Ph.D.  
Konzultant: Ing. Pavel Kejzlar

#### **Abstrakt:**

Bakalářská práce se zabývá vlivem tepelného zpracování na strukturu aluminidů železa legovaným zirkoniem. Zkoumány byly dvě slitiny, které měly rozdílné chemické složení. Jednotlivé fáze struktury byly identifikovány pomocí optické a elektronové mikroskopie a také energiově disperzní a rentgenovou difrakční analýzou. Výsledky byly porovnány s předešlými poznatky ze slitin podobného chemického složení.

#### **Abstract:**

Bachelor's thesis deals with the effect of heat treatment on the structure of iron aluminides alloyed by zirkonium. Two alloys that have different chemical composition were investigated. Individual phases of structure were identified by optical and electron microscopy, energy dispersive analysis and X-ray diffraction analysis. The results were compared with the previous findings about alloys with similar chemical composition.

#### **Klíčová slova:**

Intermetalika, aluminidy železa, ternární systém Fe-Al-Zr, Lavesova fáze

#### **Key words:**

Intermetallics, iron aluminides, ternary system Fe-Al-Zr, Laves phase

## **Prohlášení**

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum            26.5.2011

Podpis

## **Poděkování**

Poděkování patří prof. Ing. Ivo Schindlerovi, CSc. za odlití zkoumaných slitin, dále pak doc. RNDr. Stanislavovi Danišovi, Ph.D. za naměření rentgenového spektra XRD analýzy a především také ing. Pavlu Kejzlarovi a RNDr. Věře Vodičkové, Ph.D. za cenné pokyny a čas, který mi věnovali během psaní této práce.

---

# Obsah

Seznam zkratk a symbolů .....	7
1. Úvod .....	8
2. Teorie.....	9
2.1. Intermetalika .....	9
2.2. Aluminidy železa .....	10
2.2.1. Vlastnosti aluminidů .....	12
2.2.2. Výroba a zpracování .....	12
2.2.3. Užití .....	13
2.3. Slitiny typu Fe-Al-Zr.....	14
2.3.1. Ternární systém Fe-Al-Zr .....	14
2.3.2. Vliv Zr.....	15
3. Experimentální metody .....	16
3.1. Světelná mikroskopie .....	16
3.2. Mikrotvrdost.....	16
3.3. Objemová tvrdost .....	16
3.4. Řádkovací elektronová mikroskopie.....	16
3.5. EDX analýza .....	17
3.6. Strukturní rentgenografie .....	17
4. Experimentální část .....	18
4.1. Zkoumané materiály.....	18
4.2. Tepelné zpracování .....	18
4.3. Příprava vzorků .....	18
4.4. Metalografie .....	19
4.4.1. Slitina Fe-30Al-10Zr.....	19
4.4.2. Slitina Fe-35Al-5Zr.....	26
5. Diskuze .....	33
6. Závěr.....	35
Seznam literatury .....	36

---

---

## Seznam zkratek a symbolů

H.T.	vysokoteplotní
R.T.	za pokojových teplot
TZ	tepelně zpracovaný
ZS	základní (litý) stav
LOM	světelná optická mikroskopie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
BSE	zpětně odražené elektrony
EDX	energieově disperzní analýza
XRD	rentgenová difrakční analýza
NDIC	Nomarského diferenciální interferenční kontrast
At. %	atomová procenta

---

## 1. Úvod

Člověk užívá kovy již od pradávných dob. Po některých kovech byla pojmenována celá historická období. Odborníky v tomto oboru byli spíše kováři, slévači nebo alchymisté, kteří se řídili zkušenostmi, které se předávaly z generace na generaci. Zkoušeli vyvíjet nové technologie a materiály, až postupně vyvinuli materiál takových vlastností, jaké potřebovali. Ačkoli to nevěděli, pracovali někdy s intermetaliky. V osmnáctém století začalo systematické experimentální studium binárních slitin. Zkoumalo se deset tehdy známých kovových prvků (Cu, Au, Ag, Fe, Sn, Hg, Pb, Zn, Sb, Bi) a jejich kombinace a zjistilo se, že hustota některých slitin je až o 17 % vyšší než odpovídá pákovému pravidlu. Počátkem 19. století byla díky rozvoji chemie zjištěna u některých slitin výjimečná odolnost vůči kyselinám. Všechny tyto slitiny, které jsou zvláštní svými vlastnostmi, jsou dnes označovány jako intermetalika. Během dalšího půl století byly objeveny diskontinuity u řady dalších vlastností – elektrických, mechanických, magnetických a zvláště chemických. Další pokusy nalézt speciální slitiny (intermetalika) byly někdy úspěšné, jindy docházelo i k omylům. Pomocí termické analýzy byly sestrojeny první fázové diagramy binárních slitin. V roce 1900 bylo známo s jistotou 37 intermetalických látek, o dvacet let později 400, dnes je odhadován jejich počet na více než 25 000.

V padesátých letech minulého století byly intermetalické fáze podrobně studovány, ale jelikož se nepodařilo překonat jejich značnou křehkost, byl tento směr výzkumu koncem šedesátých let opuštěn. Avšak na konci let sedmdesátých byly publikovány některé velmi dobré výsledky, které nám ukázaly, že tvárnost a zpracovatelnost intermetalik je možné výrazně zvýšit využitím poznatků fyzikální metalurgie. A proto zájem o tyto slitiny rostl a byly započaty nové výzkumné programy, jejichž úkolem bylo vyvinout materiály na bázi intermetalických fází s pevností keramiky a plasticitou kovů [1,2].

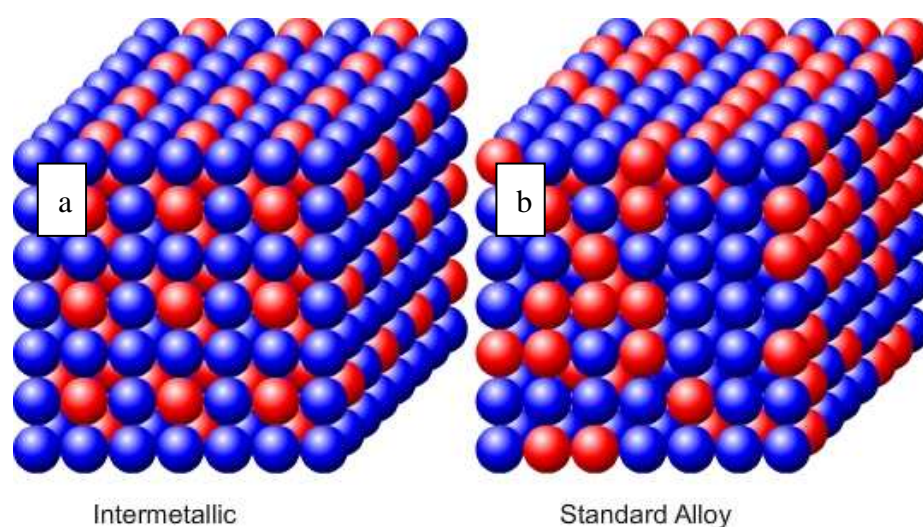


---

## 2. Teorie

### 2.1. Intermetalika

Intermetalikem nazýváme tuhý roztok nebo sloučeninu nejméně dvou kovů, které mají pod určitou kritickou teplotou  $T_c$  jednotlivé atomy uspořádány na dlouhou vzdálenost (Obr. 1) [1]. Díky uspořádané struktuře se vyznačují specifickými fyzikálními, chemickými a mechanickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti však nelze predikovat pouhou interpolací dílčích vlastností, což je důvodem rozsáhlého výzkumu tohoto typu slitin [2].



Obr. 1: a) uspořádání atomů v intermetalické slitině, b) běžná slitina [3]

Řada intermetalik si zachovává uspořádanou strukturu až do teploty tání, u jiných dochází k přechodu do neuspořádaného stavu při nižší teplotě než je teplota tání a některé dokonce před přechodem do neuspořádaného stavu prochází dvěma či více uspořádanými stavy [1].

Rozeznáváme dva různé typy diagramů s intermediárními fázemi. První typ se vyznačuje tím, že intermediární fáze existují jen v úzkém oboru koncentrací kolem přesného stechiometrického složení. Křivka vlastností slitin v závislostech na chemickém složení vykazuje singulární bod, tají za jedné teploty. Intermetalika tohoto typu se nazývají **daltonidy**.

Druhým typem, do něhož patří i aluminidy železa, jsou intermetalika typu **berthollid**. Vyznačují se tím, že intermediární fáze nemají konstantní složení a v diagramu se objevují v různě velkém koncentračním rozmezí. Sloučenina se v tomto případě tvoří podobně jako při peritektické přeměně [4].

---

## Vlastnosti

Intermetalické fáze mají řadu vlastností, pro které jsou jako konstrukční materiály pro použití za vysokých teplot velice atraktivní [1,5,6,7]:

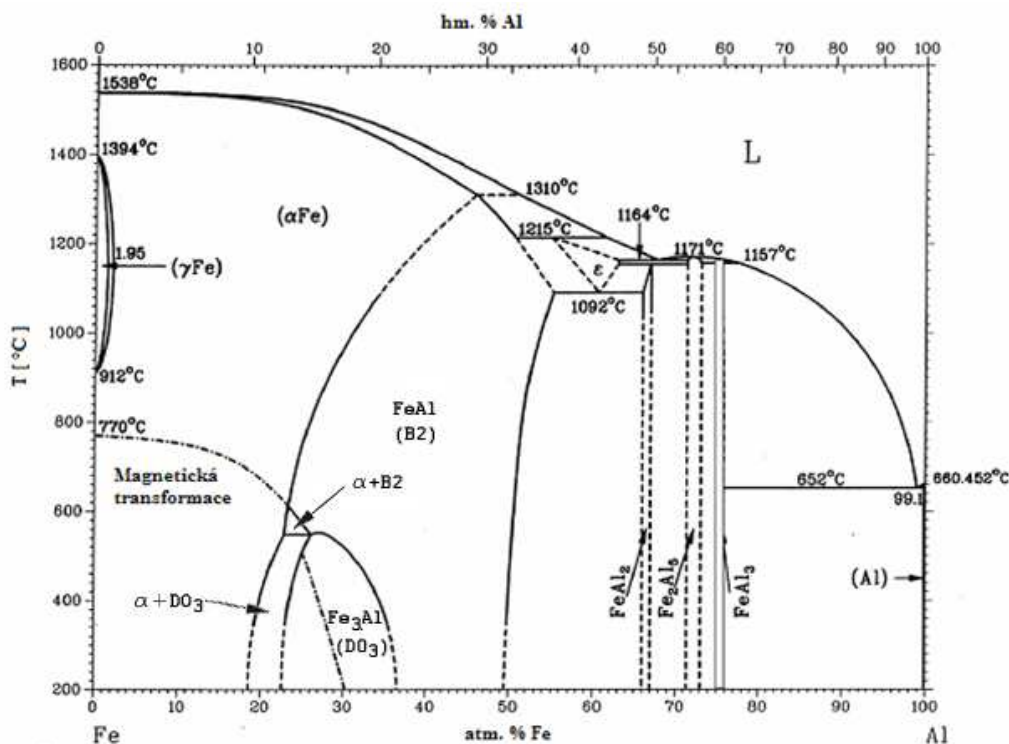
- Intermetalika jsou pevná; jejich pevnost se zvyšující se teplotou neklesá tak rychle jako u běžných slitin. Intermetalika určitých struktur dokonce vykazují anomální růst kritického skluzového napětí
- Intermetalika vytvořená různými kombinacemi Al, Ti a Si (tj. aluminidy, titanidy a silicidy) mají velmi nízkou hustotu. Tyto materiály mají vysoký měrný modul ( $E/\rho$ ), který je mimořádně důležitý pro transportní aplikace (vesmírné projekty, letecká i povrchová doprava) a pro snížení hmotnosti rotujících součástí strojů
- Elastické moduly intermetalik jsou samy o sobě vysoké a stejně jako u pevnosti dochází k pomalejšímu poklesu jejich hodnot s teplotou než u neuspořádaných slitin
- Intermetalické fáze s vysokým obsahem hliníku mají dobrou odolnost proti oxidaci za vysokých teplot
- Díky uspořádané struktuře vykazují intermetalika výrazně nižší koeficienty difuze, což se projevuje v nižší rychlosti tečení, velmi obtížné rekrystalizaci i zvýšené odolnosti proti korozi

Mezi hlavní nevýhody intermetalik, které brání jejich širšímu průmyslovému využití, patří jejich křehkost při běžných teplotách [1,5,6,7].

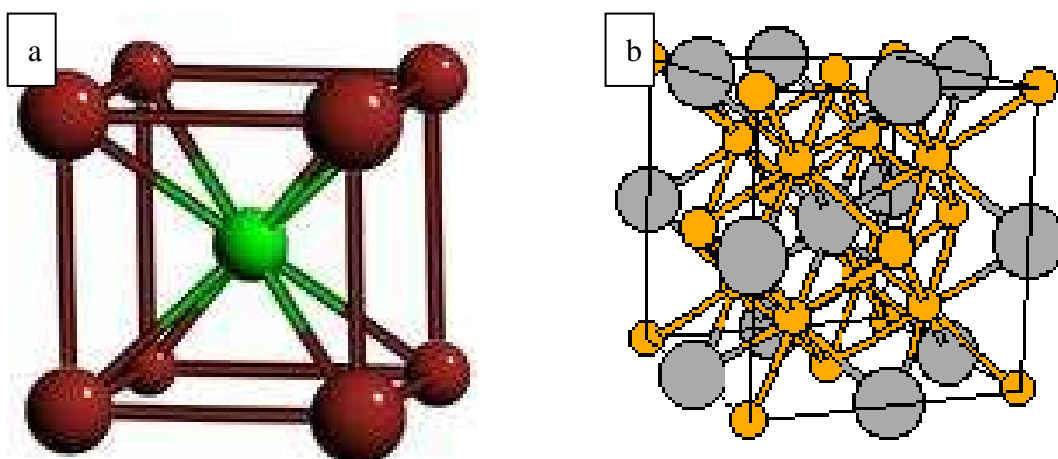
### 2.2. Aluminidy železa

Jako aluminidy železa označujeme intermetalické fáze vznikající v soustavě železo-hliník. Rovnovážný binární diagram Fe-Al je na obrázku 2 [1]. V oblasti do 18 at.% Al se nachází tuhý roztok hliníku v železe  $\alpha$  (krychlová prostorově středěná mřížka), při vyšších teplotách (912-1394°C) a maximální rozpustnosti 1,95 at.% Al se nachází tuhý roztok hliníku v železe  $\gamma$  (krychlová plošně středěná mřížka). Od 18 do 36 at.% Al se vyskytuje intermetalická fáze  $\text{Fe}_3\text{Al}$  se strukturou  $\text{D0}_3$  (obr. 3b), která se ale při teplotách okolo 550°C transformuje na jinou intermetalickou fázi  $\text{FeAl}$ , se strukturou  $\text{B2}$  (obr. 3a). Tato fáze se za nižších teplot objevuje v rozsahu koncentrací 36-50 at.%

Al. Při obsahu 46 at.% Al je stabilní až do teploty 1310°C. V diagramu jsou popsány ještě další tři intermetalické fáze, kterým však již není věnována pozornost. Vyskytují se v oblastech s vyšší koncentrací hliníku v úzkých intervalech kolem přesných stechiometrických složení.



Obr. 2: Binární diagram Fe-Al [1]



Obr. 3: a) uspořádaná struktura B2, b) DO<sub>3</sub> [8]

---

### 2.2.1. Vlastnosti aluminidů

Aluminidy železa jsou především známy vynikající odolností vůči vysokoteplotním sulfidačním a oxidačním prostředím. Při interakci s agresivním prostředím se jejich povrch pokrývá vrstvičkou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která bariérovým mechanismem ochraňuje materiál před další korozí. Hlavním problémem je špatná tvářitelnost při pokojových teplotách a také nízká vysokoteplotní pevnost. Jako hlavní příčina malé plasticity aluminidů při pokojové teplotě byl identifikován vliv prostředí (tzv. vodíková křehkost) [1], a proto bylo navrženo několik postupů, jak zamezit nebo alespoň potlačit tyto efekty. V posledních letech se povedlo upravit plasticitu na přijatelné hodnoty zejména odklonem od stechiometrie (28 at.% Al) a také použitím legur (tab.1). Další specifické výhody slitin typu Fe-Al jsou [1]:

- Dobrá otěruvzdornost
- Odolnost vůči erozi a kavitaci
- Nízká cena a snadná dostupnost výchozích surovin

Tab. 1: Vliv legování různými prvky na vlastnosti aluminidů [1]

Prvek	Max. množství (at.%)	Typ fáze	Pozitivní vliv
Cr	6	tuhý roztok	plasticita při pok. teplotě
Nb	2	precipitát	vysokoteplotní pevnost
Mo	2	tuhý roztok	vysokoteplotní pevnost
Zr	0,2	precipitát	vysokoteplotní pevnost
V	2	tuhý roztok	vysokoteplotní creepová odolnost

### 2.2.2. Výroba a zpracování

Výroba aluminidů je možná vícero způsoby, avšak jako nejeekonomičtější se ukázaly postupy využívající jako výchozí operaci tavbu. Výběr postupu tavby pro aluminidy železa je spojen s problémy, jakými jsou:

Takzvaná vodíková pórovitost – jev probíhající v tavenině poté, co vznikne velké množství vodíku, který během tuhnutí nestihne uniknout. Velké množství vodíku je způsobeno například vlhkostí v blízkosti tavicího kelímku. Umíme předejít podobným problémům, ale pouze za cenu zvýšení nákladu na výrobu slitiny.

Exotermická reakce – při konvenčním způsobu roztavení železa s následným přidáním hliníku vzroste teplota taveniny o několik stovek stupňů, což způsobí oxidaci

---

taveniny. Úprava geometrie vsádky, známá nyní pod obchodní značkou ExoMelt, využívá tepla při vzniku  $\text{Fe}_3\text{Al}$  a to umožňuje dosažení lící teploty s minimální oxidací.

Výběr vhodného kelímku – z důvodů minimalizace znečištění kelímkovými materiály a také kvůli delší životnosti kelímku. Nejčastěji se používá kelímek z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Velikost zrn – slitiny typu aluminidů železa  $\text{Fe}_3\text{Al}$  tíhnou k tvorbě velkých zrn při lití ingotů a lití do písku. Tato velká zrna způsobují špatnou tvárnost, což znemožňuje zpracování odlitků za studena. Proto se za pomoci očkovacích aditiv snižuje velikost zrna [1].

Mezi nejpoužívanější metody výroby součástí z aluminidů železa patří vakuové tavení, přesné lití a slinování. Aluminidy nelze třískově obrábět, pouze brousit.

### **2.2.3. Užití**

Vzhledem k přednostem aluminidů se předpokládá nejčastější použití v těchto aplikacích:

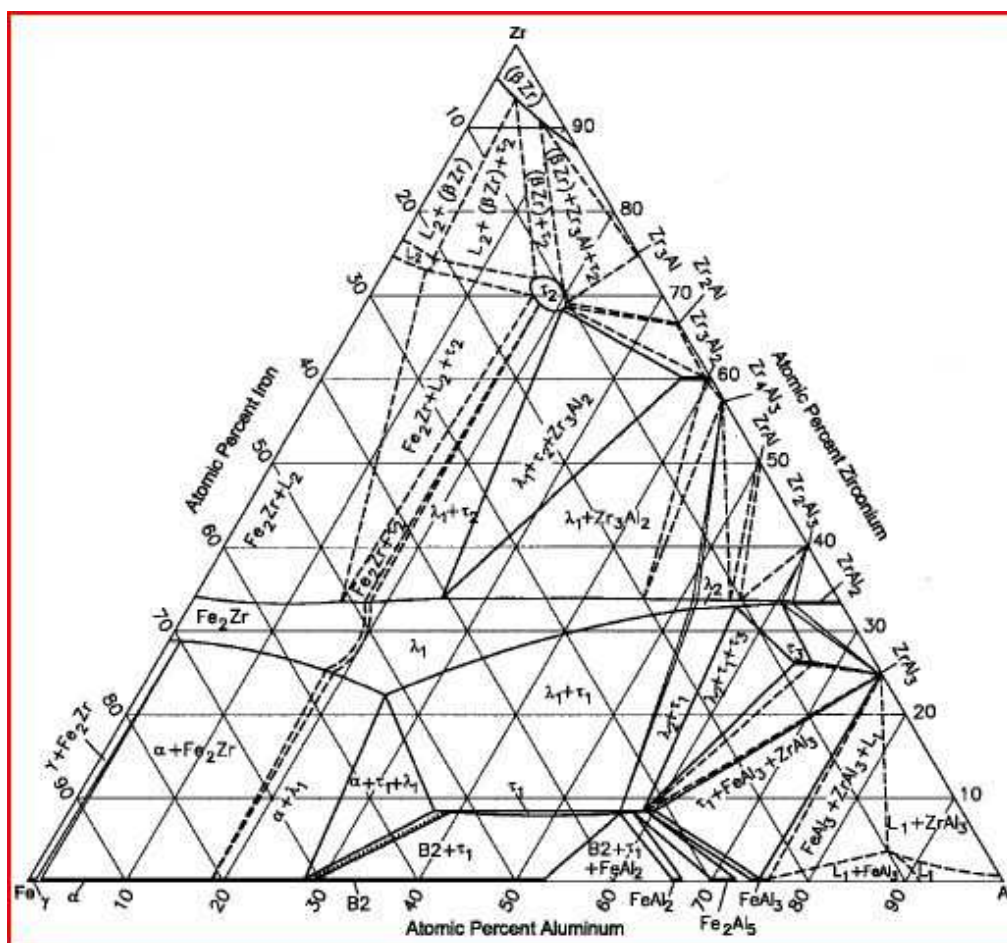
- Slinované pórovité filtry v zařízení na zplyňování uhlí – využívá se sulfidační odolnosti – filtry se připravují slinováním prášku na zvolenou hodnotu pórovitosti
- Topné elementy, ponorné vařiče – využití vysoké rezistivity, která je konstantní až do  $1000^\circ\text{C}$  – dráty, válcované tyče, jako topná tělesa
- Součásti pecí – využití oxidační odolnosti pro komponenty jako retorty, válečky, tyče – předpokládá se výroba různými způsoby odlévání
- Katalytické vrstvy konvertorů – využití oxidační odolnosti – folie se vyrábějí především válcováním za tepla s následným válcováním za studena
- Regenerátorové desky – využití oxidační sulfidační odolnosti – podmínky při výrobě jsou stejné jako v předešlém případě
- Součásti pro aplikace v roztavených solích a nádobách pro chemickou výrobu – výborná snášenlivost s okysličujícími a uhlíkatými solemi – výroba nádob, transportních a rotujících součástí zahrnuje kombinaci lití, zpracování ingotů za tepla a svařování
- Stínění – stínění trubek proti oxidaci v elektrárnách – vyráběny ohýbáním za tepla válcovaných plechů požadované tloušťky

- Výfukové systémy a jiné součásti benzinových a naftových motorů – využití odolnosti proti korozi a také je možno využít vzniku dobré difuzní vrstvy mezi aluminidem a součástmi motoru z hliníkových slitin [1]

## 2.3. Slitiny typu Fe-Al-Zr

### 2.3.1. Ternární systém Fe-Al-Zr

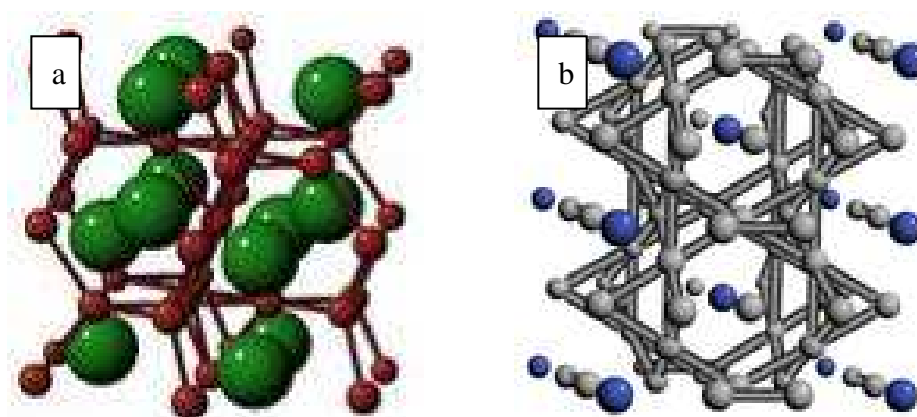
V tomto systému vzniká celá řada fází. Oblasti jejich existence jsou popsány na obrázku 4. Rozpustnost Zr v Fe-Al je nezávisle na teplotě téměř nulová. Důsledkem toho je, že již velmi malý přídavek Zr vede ke tvorbě intermetalických fází v souladu s ternárním diagramem Fe-Al-Zr (Obr. 4). Celkově se v systému nachází 5 ternárních intermetalických fází. V části diagramu, odpovídající složení slitin použitých k experimentu, je popsán výskyt dvou ternárních fází. Lavesova fáze  $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$  označovaná též jako  $\lambda_1$  a také  $\tau_1$  fáze  $(\text{Fe,Al})_{12}\text{Zr}$ . Krystalové mřížky jsou zřejmé z obrázku 5a a 5b a z tabulky 2 [9].



Obr. 4: Isotermální řez rovnovážným diagramem Fe-Al-Zr při teplotě 1000°C [10]

**Tab. 2: Al-Fe-Zr Krystalové struktury a mřížkové parametry jednotlivých fází [9] – žlutě jsou vyznačeny fáze vyskytující se ve zkoumaných slitinách**

Fáze	Složení [at. %]	Symbol	Skupina	Prototyp	Mřížkový parametr [nm]
$(\text{Fe,Al})_2 \text{Zr} (\lambda_1)$	20-51.7 Al 23.2-35.2 Zr	hP12	$P6_3/mmc$	$\text{MgZn}_2$	$a \sim 0.501$ do $0.520$ $c \sim 0.820$ do $0.852$
$(\text{Al,Fe})_2 \text{Zr} (\lambda_2)$	50.9-59.6 Al 33.9-34.9 Zr	cF24	$Fd3m$	$\text{MgCu}_2$	$a \sim 0.738$ do $0.746$
$(\text{Fe,Al})_{12} \text{Zr} (\tau_1)$	37.4-61.6 Al 7.9-8.5 Zr	tI26	$I4/mmm$	$\text{ThMn}_{12}$	$a \sim 0.8481$ do $0.8625$ $c \sim 0.4950$ do $0.5015$
$\text{FeAl}_2 \text{Zr}_6 (\tau_2)$	$\sim 19.2$ Al $\sim 67.4$ Zr	hP9	$P62m$	$\text{Al}_2\text{CoZr}_6$	$a = 0.7904$ do $0.7981$ $c = 0.3351$ do $0.3375$
$\text{Fe}_7 \text{Al}_{67} \text{Zr}_{26} (\tau_3)$	66.1-67.8 Al 26.0-26.4 Zr	cP4	$Pm3m$	$\text{AuCu}_3$	$a = 0.4069$ do $0.4076$



Obr. 5 a) Struktura fáze  $\lambda_1$  b) Struktura fáze  $\tau_1$  [8]

### 2.3.2. Vliv Zr

Fáze  $\lambda_1$  a  $\tau_1$  vynikají vysokými hodnotami mechanických vlastností, které přetrvávají i za vysokých teplot. S rostoucím podílem tvrdých fází roste tvrdost a otěruvzdornost. Na druhou stranu s rostoucím podílem fází  $\lambda_1$  a  $\tau_1$  klesá obrobiteľnosť a korozivzdornost a roste křehkost slitiny [11], proto je zapotřebí nalézt optimální poměr výskytu fází Fe-Al/ $\lambda_1$ / $\tau_1$ .

---

## **3. Experimentální metody**

### **3.1. Světelná mikroskopie**

Pro prvotní pozorování struktury slitin byl využit světelný optický mikroskop (LOM) Nikon Epiphot propojený prostřednictvím CCD kamery s počítačem. Obrazová informace byla zpracována v softwaru NIS Elements 3.1. Pro zvýšení fázového kontrastu byl využit Nomarského interferenční diferenciální kontrast (NDIC).

### **3.2. Mikrotvrdost**

Mikrotvrdost byla měřena metodou dle Vickerse mikrotvrdoměrem Buehler propojeným s PC a zpracována v softwaru Lucia G. Účelem měření mikrotvrdost bylo zjistit tvrdost jednotlivých fází.

### **3.3. Objemová tvrdost**

Objemová tvrdost byla měřena na přístroji Zwick, pod zatížením 1kg, metodou dle Vickerse. Vzhledem k tomu, že měření tvrdosti samotných fází bylo zatíženo velkou chybou, tak jsme jako objektivní metodu zjištění vlivu tepelného zpracování na tvrdost považovali právě tuto. Neměřili jsme tedy tvrdost jednotlivých fází, ale tvrdost slitiny jako celku a její změnu po tepelném zpracování.

### **3.4. Řádkovací elektronová mikroskopie**

SEM analýzy byly provedeny na řádkovacím elektronovém mikroskopu Tescan Vega II v laboratoři elektronové mikroskopie v Mladé Boleslavi. Pro pořizování snímků struktury byl využit detektor zpětně odražených elektronů (BSE), který umožňuje zobrazovat v chemickém kontrastu. Fáze s vyšším průměrným atomovým číslem se jeví jako světlejší. Příprava vzorků pro elektronovou mikroskopii se nijak nelišila od přípravy vzorků pro LOM.



---

### **3.5. EDX analýza**

Energiově disperzní analýza (EDX) je vysoce účinná nedestruktivní metoda lokální kvalitativní a kvantitativní prvkové analýzy pevných látek. Rastrovací elektronový mikroskop byl vybaven sondou Bruker X-Flash pro snímání spektra RTG kvant, na jejichž základě bylo přibližně určeno chemické složení jednotlivých fází vyskytujících se ve slitinách. Počítačové zpracování výsledků bylo realizováno v softwaru Quantax. Energiově disperzní analýza umožňuje snímání RTG kvant ve třech základních módech:

- Bodová analýza – analýza chemického složení elementárního objemu materiálu v jednom vybraném bodě
- Liniová analýza – průběh změn koncentrací vybraných prvků podél zvolené linie
- Mapping – rozložení vybraných prvků ve skenované oblasti

### **3.6. Strukturní rentgenografie**

Fázové složení slitin před a po tepelném zpracování bylo ověřeno též pomocí rentgenové difrakce (XRD). Rentgenová spektra byla naměřena doc. RNDr. Stanislavem Danišem, Ph.D. z Katedry fyziky kondenzovaných látek UK v Praze. Pro měření byl využit difraktometr Seifert v reflexním Bragg-Brentanově uspořádání.

---

## 4. Experimentální část

### 4.1. Zkoumané materiály

Slitiny byly odlity prof. Ing. Ivo Schindlerem, CSc. z VŠB TU Ostrava vakuovým tavením, Zr byl přidán do taveniny v kovové formě. Ze slitin byly připraveny prizmatické odlitky o rozměrech 20 x 40 x 150 mm. Složení zkoumaných materiálů bylo určeno pomocí GDS Spectra GDA 750 a je uvedeno v tabulce 3. Na vzorcích byly aplikovány všechny již předem zmíněné metody měření, jejichž výsledky jsou shrnuty v následující tabulce společně s výsledky tepelně zpracovaných vzorků.

Tab. 3: Chemické složení zkoumaných materiálů

	Fe [%]	Al [%]	Zr [%]	Ti [%]	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Cu [%]
35_5	59,01	35,50	5,15	0,029	0,007	0,042	0,158	0,010	0,028	0,030	0,022
30_10	58,38	31,80	9,24	0,032	0,003	0,061	0,400	0,009	0,024	0,030	0,033

### 4.2. Tepelné zpracování

Vzorky materiálů určené pro tepelné zpracování byly žíhány v elektrické odporové peci za teploty 1000°C po dobu 200 hodin s následným chladnutím na klidném vzduchu.

### 4.3. Příprava vzorků

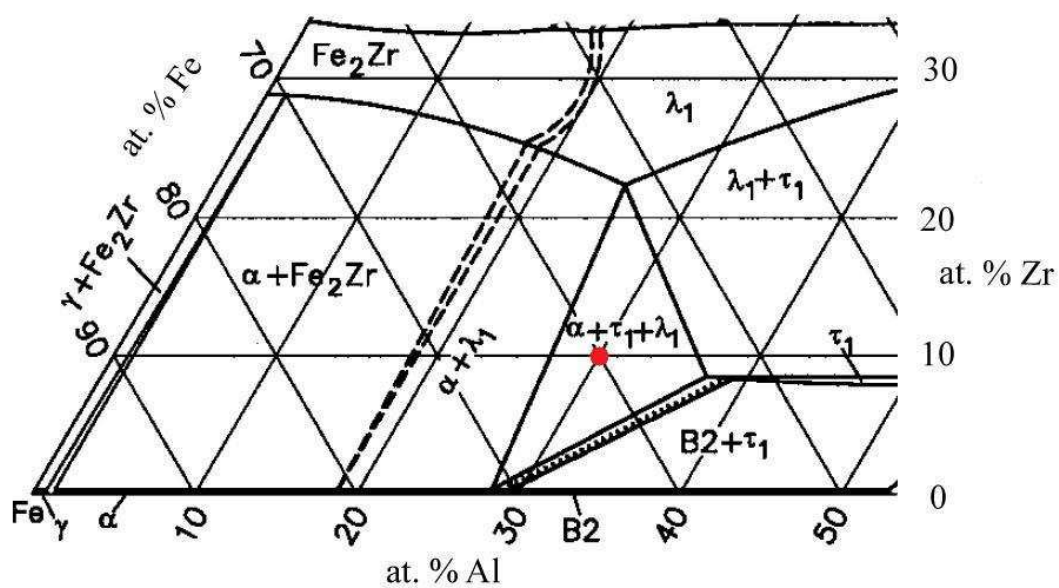
Vzorky byly připraveny standardním postupem zahrnujícím odebrání materiálu kotoučovou pilou, zalisování do dentakrylu, vybroušení a vyleštění na poloautomatickém přístroji Buehler Phoenix Beta. Struktura byla zviditelněna leptáním chemicko-mechanickou cestou pomocí suspenze OP-S (Struers).

---

## 4.4. Metalografie

### 4.4.1. Slitina Fe-30Al-10Zr

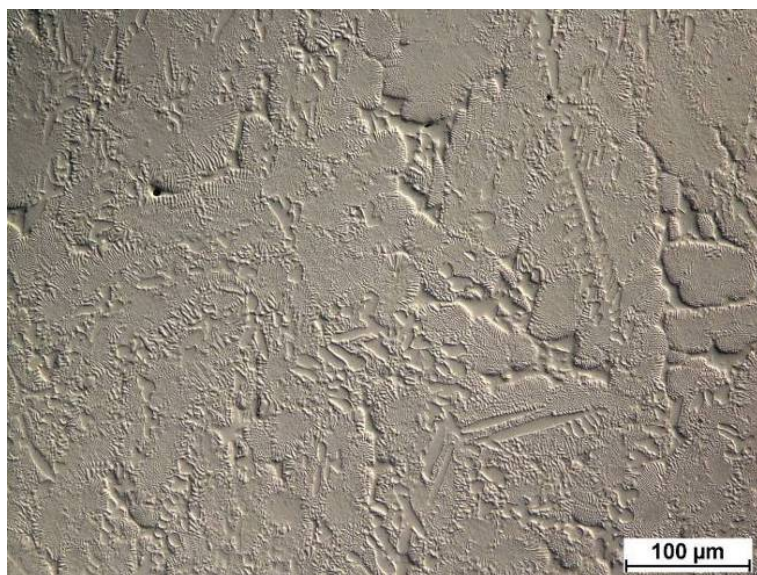
Tato slitina se v ternárním diagramu Fe-Al-Zr nachází v oblasti, kde se objevují fáze  $\lambda_1$ ,  $\tau_1$  a fáze Fe-Al (viz. Obr. 6).



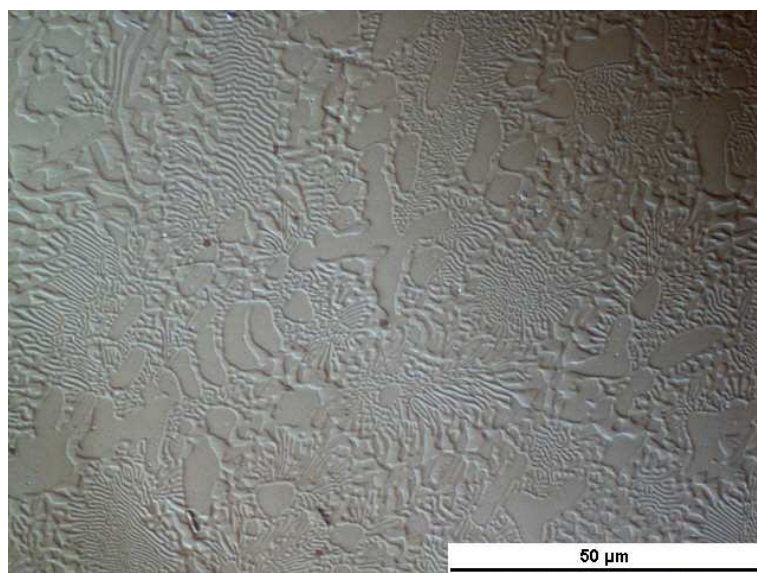
Obr. 6: Vyznačení slitiny ve výřezu ternárního diagramu Fe-Al-Zr při 1000°C [10]

---

## LOM

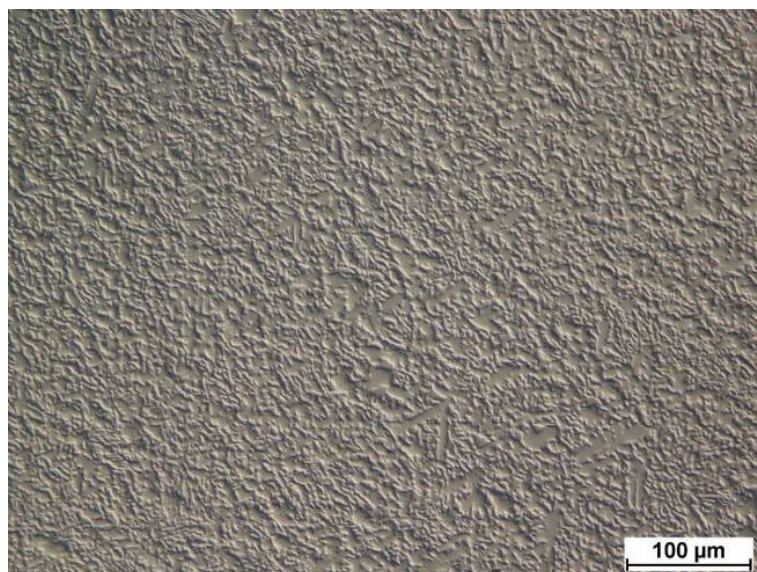


Obr. 7: Fe-30Al-10Zr - ZS, zvětšení 200x, NDIC

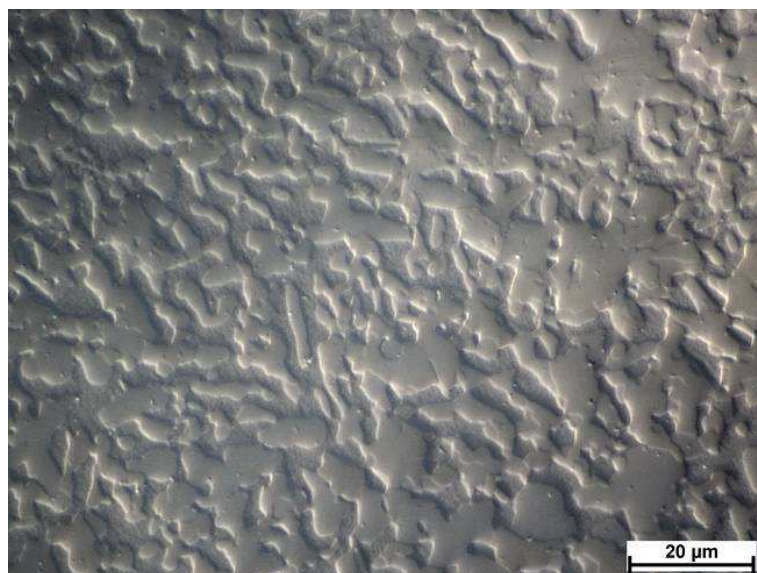


Obr. 8: Fe-30Al-10Zr - ZS, zvětšení 1000x, NDIC

Základní stav – Ze snímků z optického mikroskopu (Obr. 7, 8) je zřejmé, že slitinu Fe-30Al-10Zr v základním stavu tvoří převážně lamelární eutektikum, které má tendenci místy hrubnout a u něhož byla naměřena mikrotvrdost  $676 \pm 73$  HV 0,01. Dále jsou patrné hrubší útvary dendritického charakteru, jejichž tvrdost je  $1310 \pm 139$  HV 0,01.



Obr. 9: Fe-30Al-10Zr - TZ, zvětšení 200x, NDIC



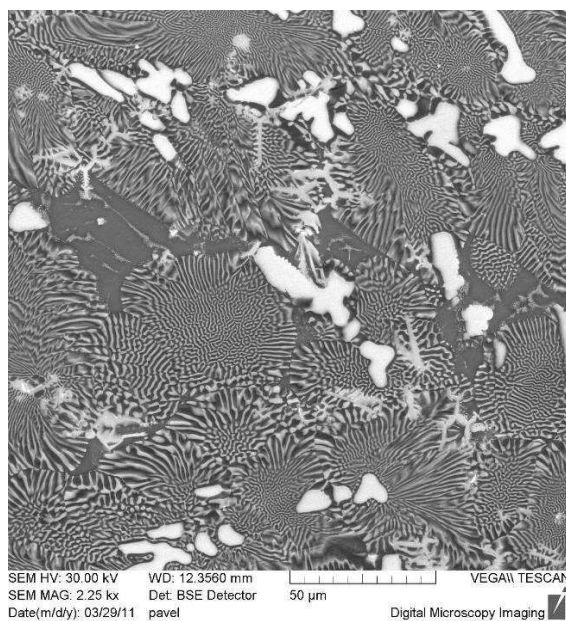
Obr. 10: Fe-30Al-10Zr - TZ, zvětšení 1000x, NDIC

Tepelné zpracování – po žíhání na 1000°C po dobu 200h (Obr. 9, 10) zcela vymizelo eutektikum, rozlišit lze dvě fáze, odlišující se úrovní naleptání. Slitina je mnohem homogennější a nebylo možné korektně změřit mikrotvrdost jednotlivých fází, jelikož útvary byly tak malé, že se muselo měřit pod velmi malým zatížením, což zatížilo měření značnou chybou.



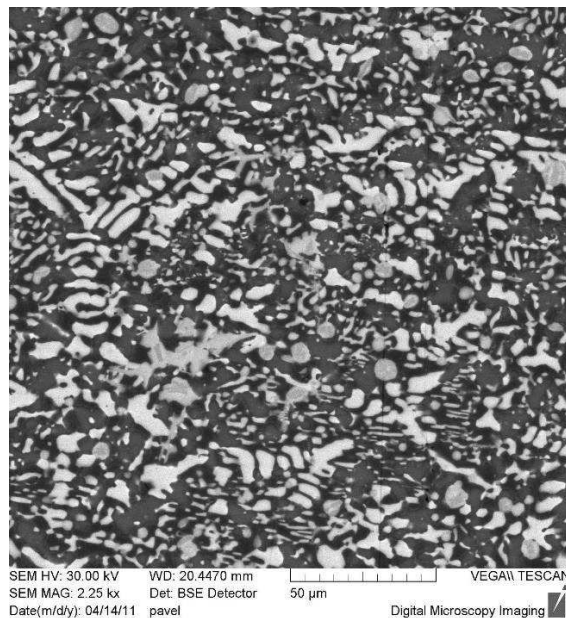
---

## SEM



**Obr. 11: Slitina Fe-30Al-10Zr – ZS, SEM, BSE kontrast**

Základní stav – na snímcích z elektronového mikroskopu (obr. 11) lze identifikovat tři fáze, které se od sebe liší odstínem díky chemickému kontrastu (čím tmavší, tím menší průměrné protonové číslo). Lze zde pozorovat různou zrnitost eutektika, které hrubne při hranicích zrn. Dále jsou zde světlé a šedé oblasti.



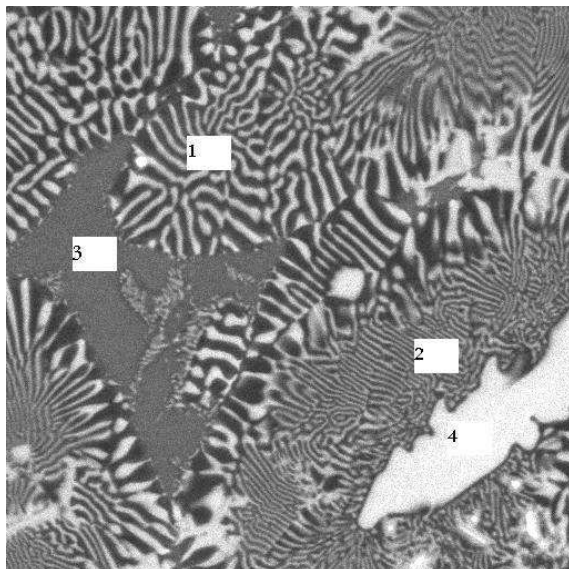
**Obr. 11: Slitina Fe-30Al-10Zr – TZ, SEM, BSE kontrast**

Tepelné zpracování – po tepelném zpracování je zřejmé vymizení eutektika (Obr. 12). Šedá fáze tvoří matici a spolu se světlými oblastmi tvoří většinu objemu slitiny. Tmavá místa se zde objevují jen zřídka.

Snímky ze SEM byly použity pro obrazovou analýzu, kde bylo určeno zastoupení jednotlivých fází (viz tab. 8 str. 34).

## EDX

### Základní stav



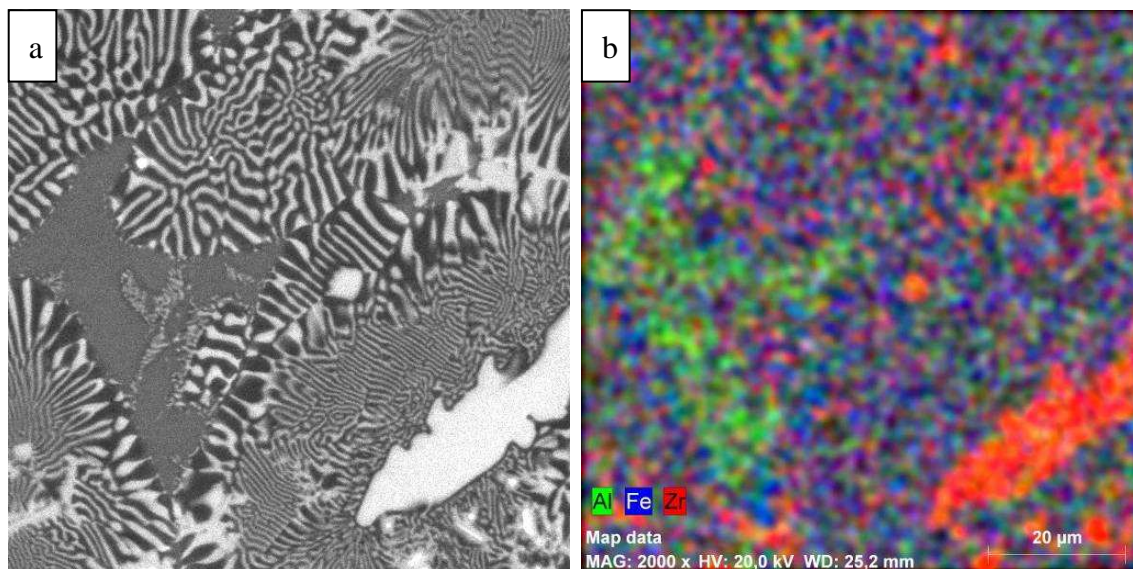
**Tab. 4: Procentuální zastoupení chemických prvků**

Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Fe	Zr
1-hrubé eutek.	26,32	68,57	5,12
2-jemné eutek.	26,59	63,78	9,63
3-šedá	33,64	57,90	8,46
4-bílá	23,31	53,64	23,05

**Obr. 13: Bodová EDX analýza 30\_10\_litý – snímek ze SEM**

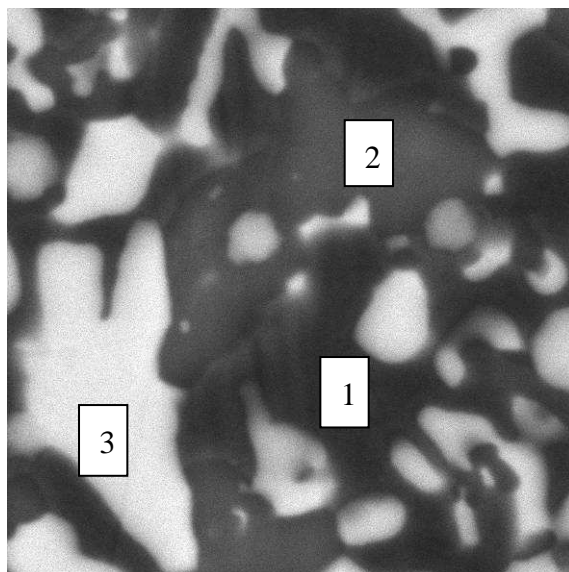
Při porovnání s tabulkou 2 na straně 15 je zřejmé, že vzhledem k procentuálnímu zastoupení jednotlivých chemických prvků ve fázích, bude nejspíše bílá barva připadat fázi  $\lambda_1$  (více než 20 at.% Zr). Šedá barva značí fázi obsahující cca 8 at.% Zr a více než 30 at.% hliníku, což je fáze  $\tau_1$ . Lamelární eutektikum je složeno ze světlých lamel (fáze  $\lambda_1$ ) a z černých lamel Fe-Al (následná difrakční analýza prokázala, že fáze je tvořena současně mřížkou B2 a  $D0_3$ )



**Obr. 14: a) SEM b) Prvková mapa Fe-30Al-10Zr litý (ve stejném místě jako a))**

Místa s největším obsahem zirkonia jsou identifikována jako  $\lambda_1$  fáze (červená). Oblasti s nejvyšším podílem hliníku připadají fázi  $\tau_1$  (zelená). Modrá barva vyznačuje nejvíce železa, což je v našem případě v eutektiku, tvořeném lamelární směsí fází  $\lambda_1$  a Fe-Al.

## Tepelné zpracování



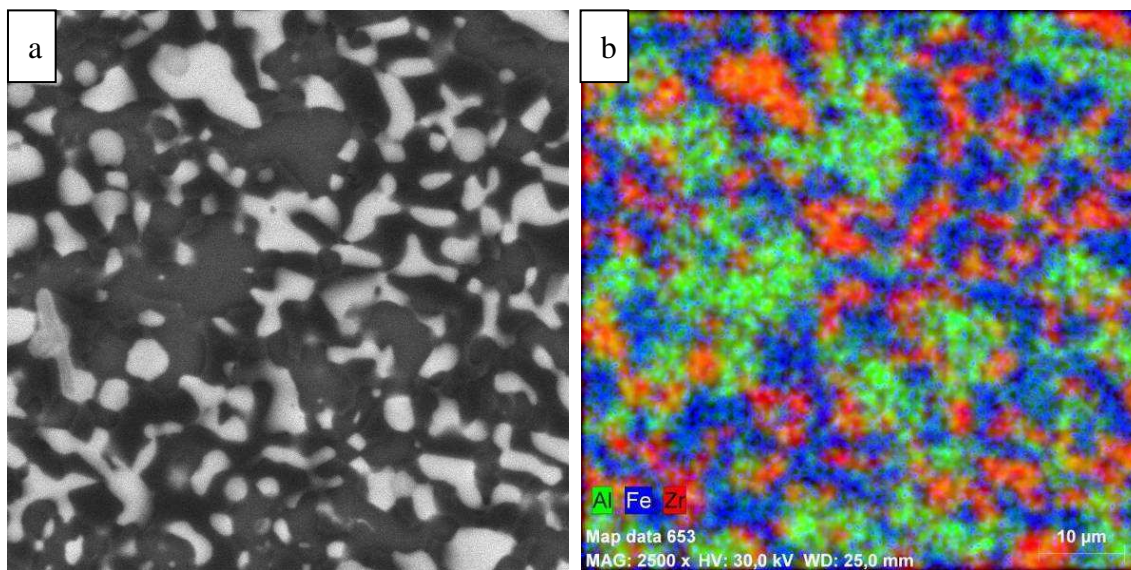
**Tab. 5: Procentuální zastoupení chemických prvků**

Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Fe	Zr
1-tmavá	25,30	74,70	-
2-šedá	31,51	59,80	8,69
3-světlá	22,13	52,43	25,44

**Obr. 15: Bodová EDX analýza 30\_10\_TZ – snímek ze SEM**

Fáze byly identifikovány stejně jako v předešlém případě. To znamená, že světlá je fáze  $\lambda_1$ , šedá je fáze  $\tau_1$  a tmavá je fáze Fe-Al ( $B2/D0_3$ ).



**Obr. 16: a) SEM B) Prvková mapa Fe-30Al-10Zr – TZ (ve stejném místě jako a))**

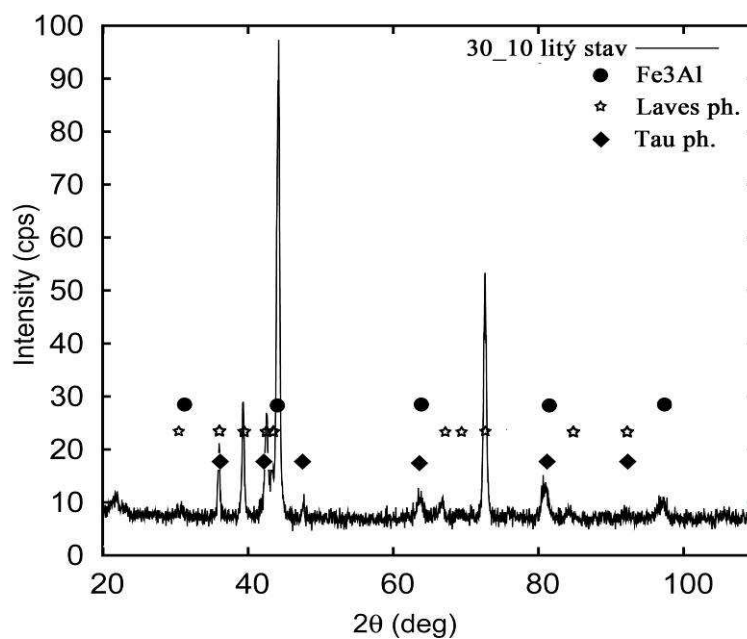
Rozložení jednotlivých fází je patrné z obrázku 16 a) a b). Zelená barva přísluší nejspíše fázi  $\tau_1$ , červená barva fázi  $\lambda_1$  a modrá barva fáze Fe-Al ( $B2/D0_3$ ).



---

## XRD

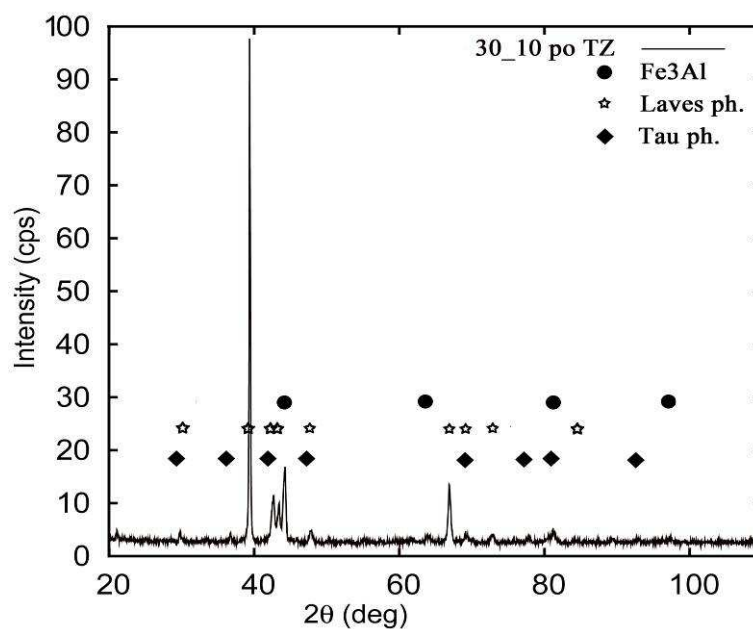
### Základní stav



Obr. 17 Difraktogram slitiny 30\_10 v litém stavu.

Pomocí XRD byla potvrzena přítomnost fází  $\lambda_1$ , Fe-Al ( $B2/D0_3$ ) i  $\tau_1$ .

### Tepelné zpracování

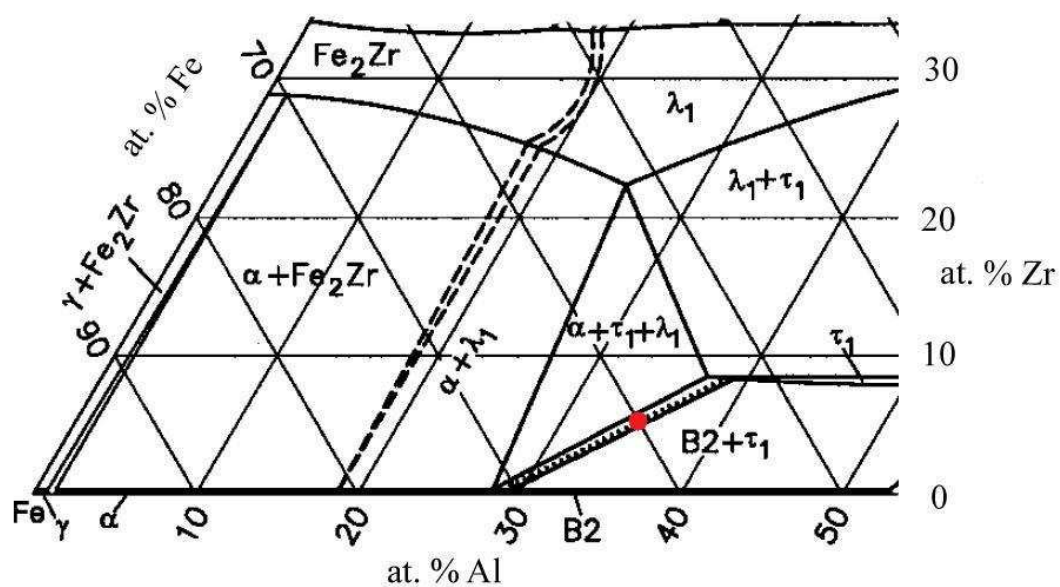


Obr. 18 Difraktogram slitiny 30\_10 po TZ.

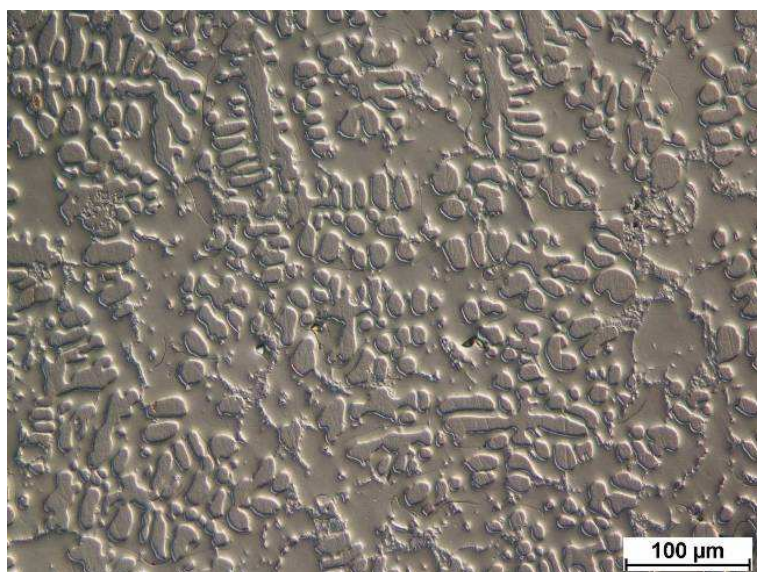
Z XRD na obrázku 18 je zřejmé zastoupení jednotlivých fází obsažených ve zkoumané slitině.

#### 4.4.2. Slitina Fe-35Al-5Zr

Ve výřezu z ternárního diagramu (obr. 19) je vyznačena tato slitina na pomezí dvou oblastí.



Obr. 19: Vyznačení slitiny ve výřezu ternárního diagramu Fe-Al-Zr při 1000°C [10]

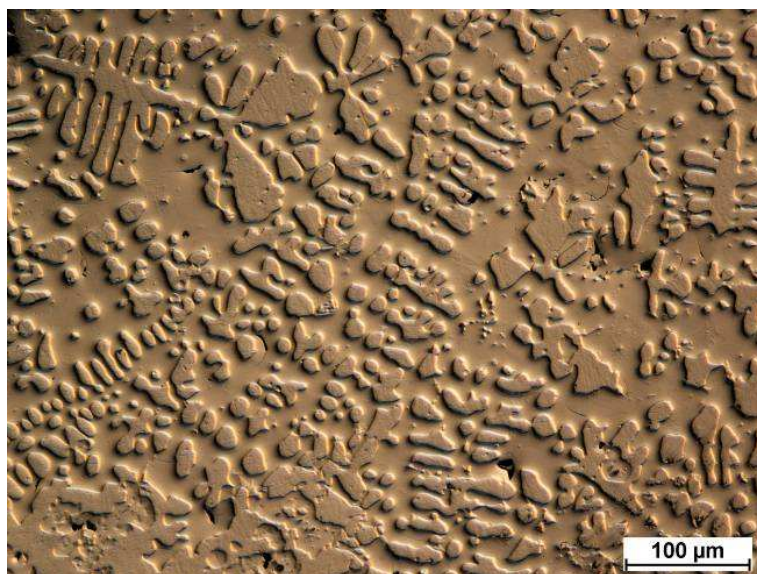


Obr. 20: Fe-35Al-5Zr - ZS, zvětšení 200x, NDIC

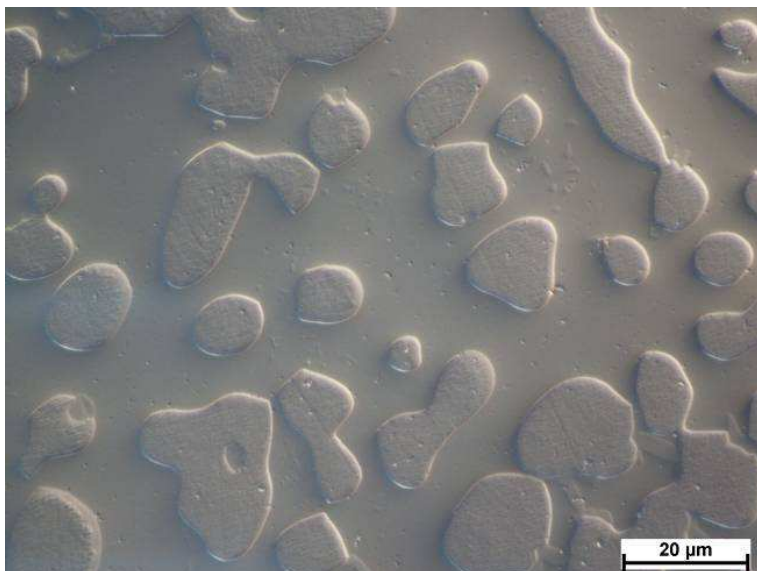


Obr. 21: Fe-35Al-5Zr - ZS, zvětšení 1000x, NDIC

Základní stav – ze snímků (obr. 20, 21) je patrné, že slitinu Fe-35Al-5Zr v litém stavu tvoří matrice, u které byla naměřena tvrdost  $1075 \pm 95$  HV 0,01, a dále se zde vyskytují dendritické útvary o tvrdosti  $377 \pm 75$  HV 0,01. Místy vidíme náznak jemného eutektika, ale oblasti byly tak malé, že nebylo možné změřit jejich mikrotvrdost.



Obr. 22: Fe-35Al-5Zr - TZ, zvětšení 200x, NDIC

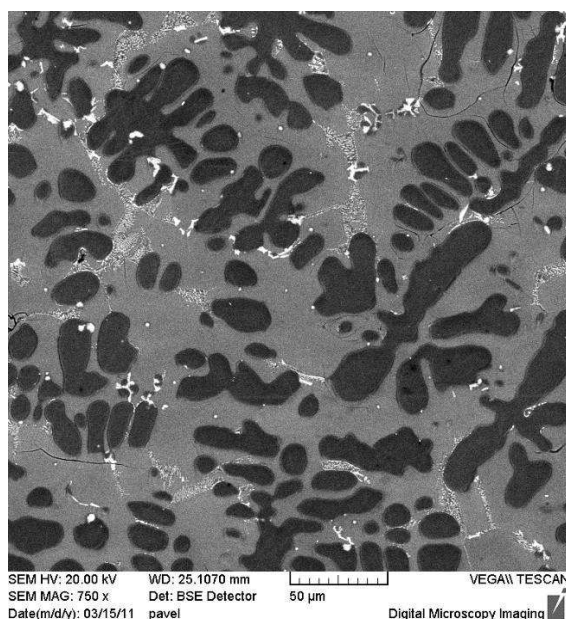


Obr. 23: Fe-35Al-5Zr - TZ, zvětšení 1000x, NDIC

Tepelné zpracování - po tepelném zpracování došlo k rozpuštění eutektika (viz obr. 22 a 23), ale další výrazné strukturní změny nejsou patrné. Mikrotvrdost jednotlivých fází mírně klesla, u matrice byla naměřena  $992 \pm 34$  HV 0,05 a u dendritů  $331 \pm 40$  HV 0,05.

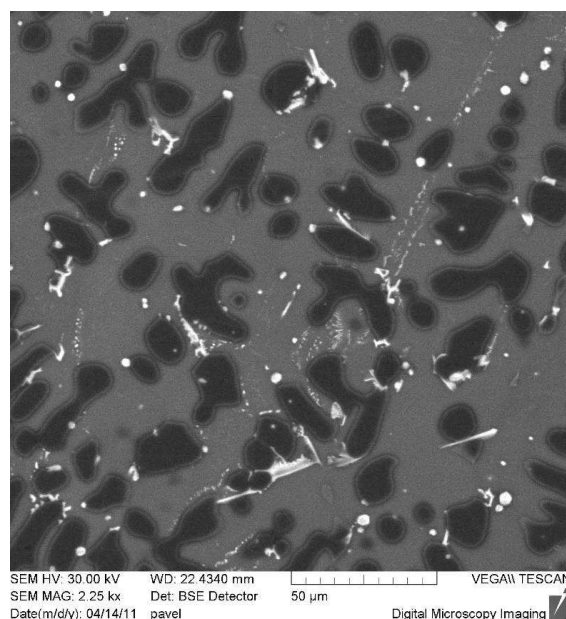
---

## SEM



**Obr. 24: Slitina Fe-35Al-5Zr – ZS, SEM, BSE kontrast**

Základní stav – na snímku z elektronového mikroskopu v chemickém kontrastu lze rozlišit tři fáze. Šedá matrice, v níž jsou vyloučeny dendrity tmavé fáze, drobné útvary světlé fáze. Světlá fáze má místy charakter jemného lamelárního eutektika.



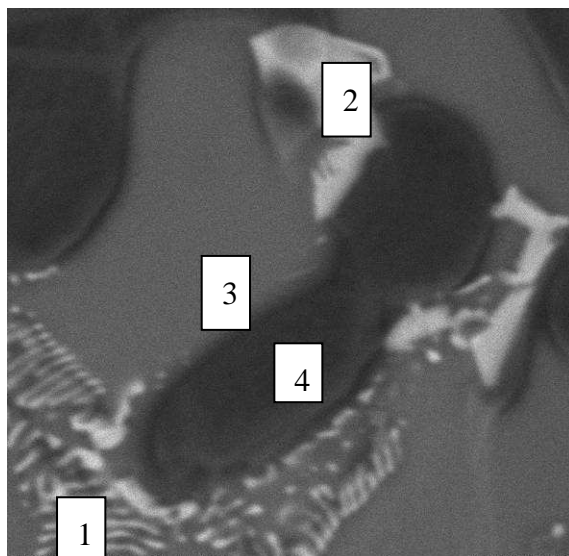
**Obr. 25: Slitina Fe-35Al-5Zr – TZ, SEM, BSE kontrast**

Tepelné zpracování – struktura slitiny 35\_5 nedoznala po tepelném zpracování žádných výrazných změn. V důsledku tepelného zpracování došlo k vymizení jemného eutektika a zhrubnutí (koagulaci) světlé fáze.



## EDX

### Základní stav



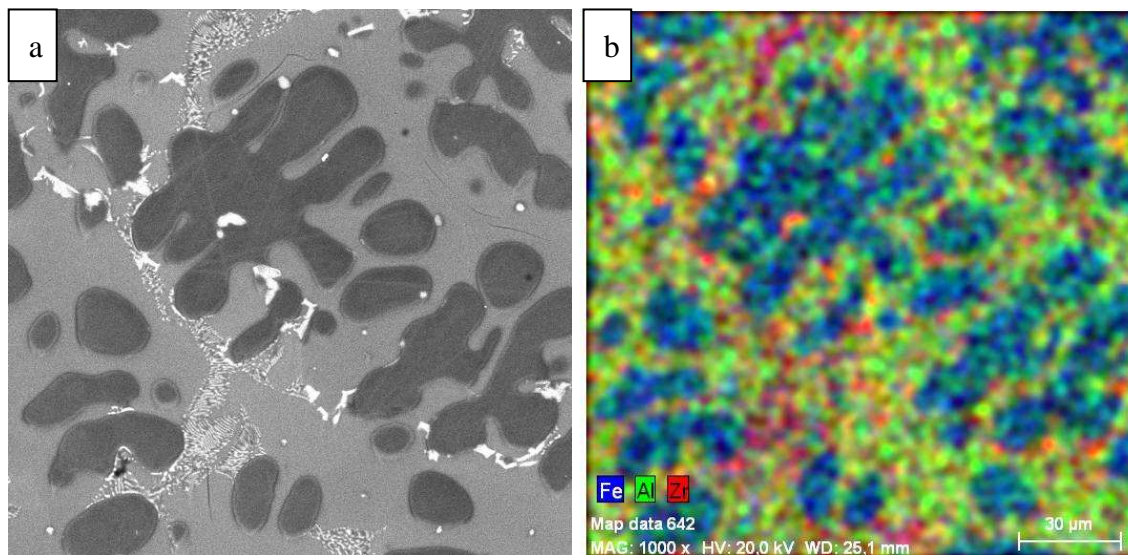
**Tab. 6: Procentuální zastoupení chemických prvků**

Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Fe	Zr
1-eutektikum	26,10	64,16	9,74
2-bílá	29,76	49,46	20,78
3-šedá	35,45	56,12	8,43
4-tmavá	30,70	69,30	-

**Obr. 26: Bodová EDX analýza slitiny 35\_5\_litý – snímek ze SEM**

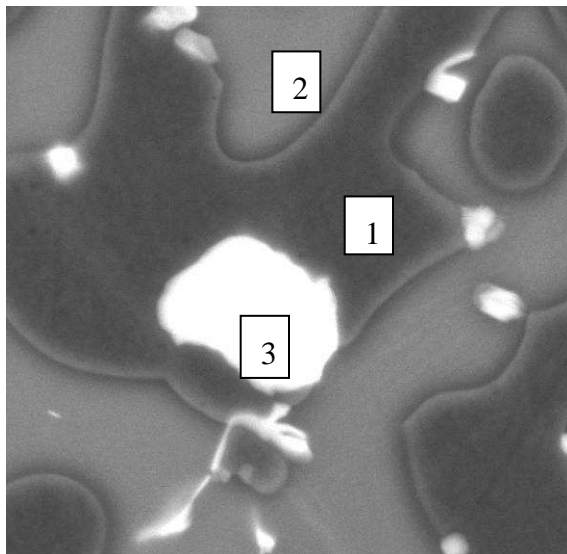
Procentuální zastoupení jednotlivých chemických prvků zjištěné pomocí bodové analýzy a porovnané s tabulkou 2 na str. 15 potvrzuje, že tmavá fáze, která neobsahuje žádné zirkonium je fáze Fe-Al (B2/D0<sub>3</sub>). Šedá fáze, obsahující více železa a hliníku a naopak pouze okolo 8% zirkonia je  $\tau_1$ . Fáze bohatá na zirkonium je  $\lambda_1$ .



**Obr. 27: a) SEM b) Prvková mapa Fe-35Al-5Zr – ZS (shodné místo jako a))**

Ze snímku je patrné, že nejvíce je v této slitině zastoupena fáze  $\tau_1$  (zelená místa) tvořící matici a dendrity fáze Fe-Al (modrá místa). Fáze  $\lambda_1$  je vyznačena červeně.

## Tepelné zpracování



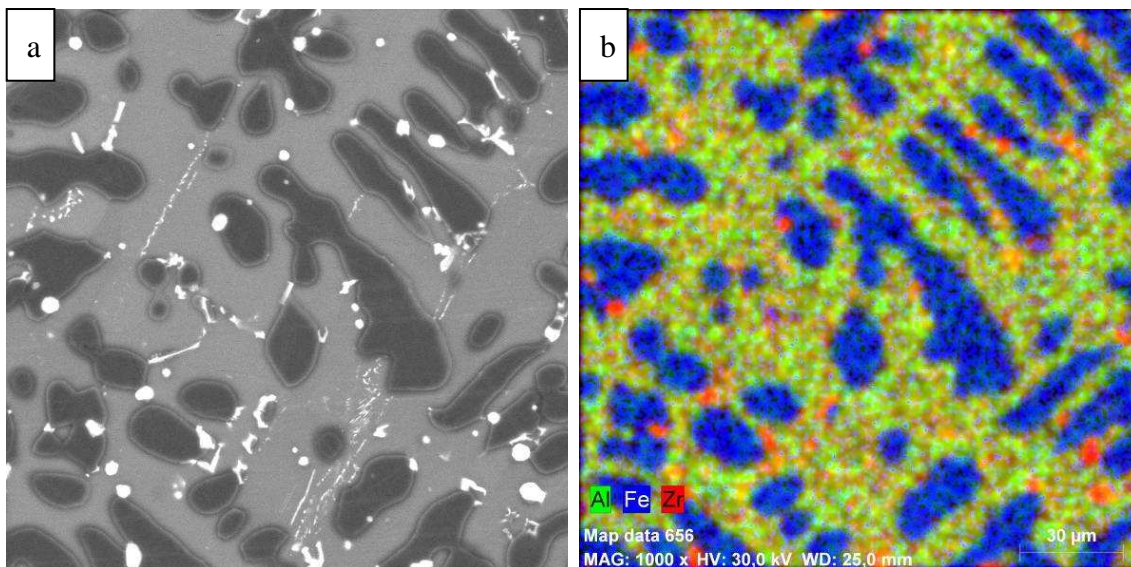
**Tab. 7: Procentuální zastoupení chemických prvků v pozorovaných fázích**

Atomic percent (%)

Spectrum	Al	Fe	Zr
1-tmavá	27,72	72,28	-
2-šedá	33,29	58,14	8,57
3-světlá	26,14	51,77	22,09

**Obr. 28: Bodová EDX analýza 35\_5 po TZ – snímek ze SEM**

Fáze jsou identifikovány stejně jako v předešlém případě. To znamená, že šedá matrice je fáze  $\tau_1$ , světlé globule jsou fáze  $\lambda_1$  a tmavá místa jsou fáze Fe-Al ( $B2/D0_3$ ).



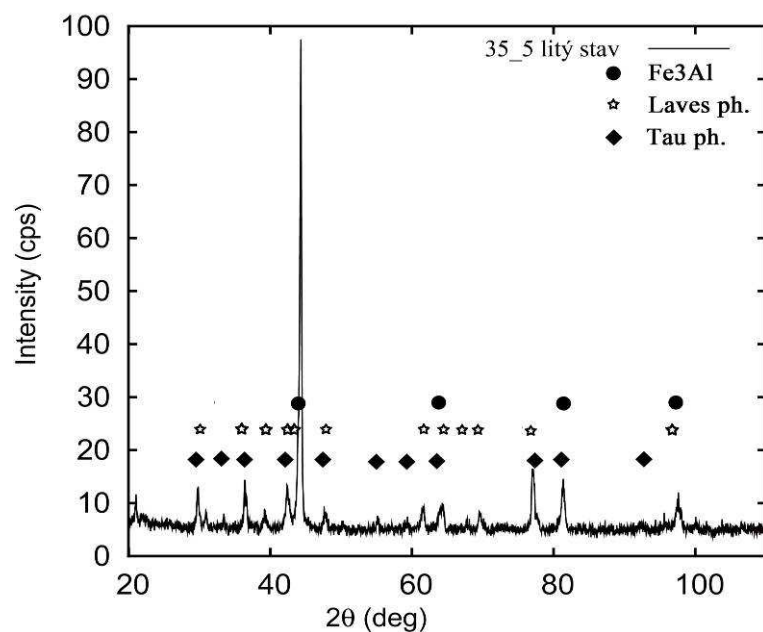
**Obr. 29: a) SEM B) Prvkový mapa Fe-35Al-5Zr – TZ ( stejné místo jako a))**

Obrázek 29 dokládá zastoupení jednotlivých chemických prvků, podle kterého identifikujeme jednotlivé fáze. Zelená barva vyjadřuje vyšší procento hliníku, které je specifické pro fázi  $\tau_1$ . Vidíme, že tato fáze tvoří matici zkoumané slitiny. Modré dendrity, obsahující více železa jsou fáze Fe-Al ( $B2/D0_3$ ) a červené globule obsahující přes 20% zirkonia jsou fáze  $\lambda_1$ .

---

## XRD

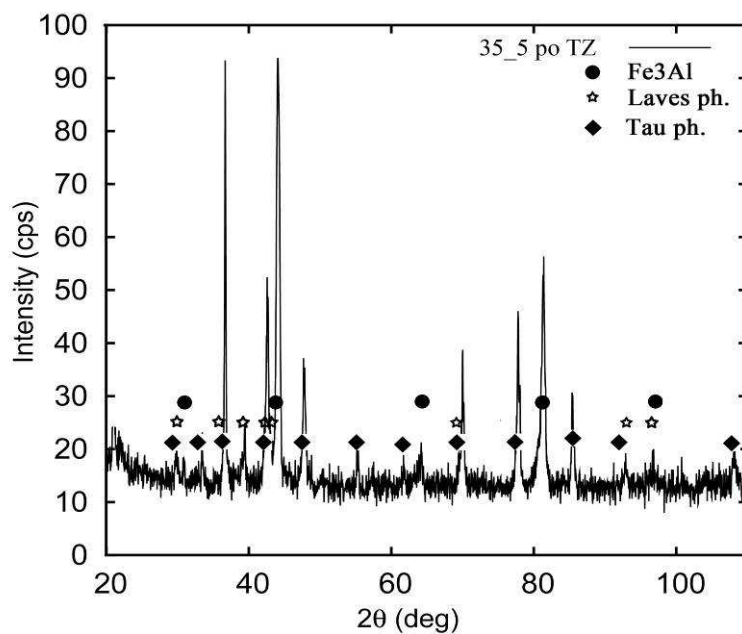
### Základní stav



Obr. 30: Difraktogram slitiny 35\_5 v litém stavu.

XRD prokázalo zastoupení fází  $\lambda_1$ ,  $\tau_1$  a Fe-Al ( $B2/D0_3$ ).

### Tepelné zpracování



Obr. 31: Difraktogram slitiny 35\_5 po TZ

Důkaz přítomnosti jednotlivých fází pomocí XRD analýzy.



---

## 5. Diskuze

Práce navazuje na výzkum slitin s obsahem 25 a 30 at.% Al s přidavkem Zr 0,5, 1, 2 a 5 at.%. [13].

V bakalářské práci byl sledován vliv obsahu Zr a Al na strukturu slitin typu Fe-Al-Zr. Byl popsán též vliv tepelného zpracování na strukturu a na tvrdost za R.T.. Pro tepelné zpracování bylo zvoleno žíhání na 1000°C po dobu 200 hodin s následným pomalým ochlazováním na vzduchu.

Přídavek zirkonia do slitin typu Fe-Al vede v důsledku téměř nulové rozpustnosti Zr v Fe-Al ke tvorbě intermetalických fází bohatých na Zr. V souladu s ternárním diagramem Fe-Al-Zr mohou vznikat fáze  $\lambda_1$  a  $\tau_1$ . Fáze vynikají vysokými hodnotami mechanických vlastností, které přetrvávají i za vysokých teplot a jak bylo prokázáno v [11], jejich přítomnost významně ovlivňuje mechanické vlastnosti slitiny. Tvorba těchto fází je podmíněna množstvím jak Zr, tak i Al. Příliš vysoký podíl fází  $\lambda_1$  a  $\tau_1$  však vede ke značné křehkosti slitin. To je důvodem snahy najít optimální poměr výskytu jednotlivých fází.

### Fe-30Al-10Zr

Slitina je v základním stavu třífázová. Většinu objemu tvoří eutektikum složené z lamel fází Fe-Al ( $B2/D0_3$ ) a  $\lambda_1$ . Výrazné zastoupení zde mají i primárně vykrystalizované dendrity tvrdé  $\lambda_1$  fáze. Po tepelném zpracování ze struktury úplně vymizelo eutektikum a výrazně stoupl frakční podíl fáze  $\tau_1$ , jak je patrné z obr. 12, což má nejspíše vliv na mírný nárůst tvrdosti slitiny. Struktura slitiny po TZ je dle snímků z LOM (obr. 7-10) a SEM (obr. 11,12) homogennější.

### Fe-35Al-5Zr

Slitina je v litém stavu třífázová. Vyšší obsah hliníku (35 at.%) vede k přednostní tvorbě fáze  $\tau_1$ , která tvoří matici. Dále je možné ve slitině pozorovat dendritické útvary fáze Fe-Al ( $B2/D0_3$ ). Slitina obsahuje také malé množství eutektika tvořeného lamelami (Fe-Al /  $\lambda_1$ ). Po tepelném zpracování došlo k rozpuštění jemného eutektika, což lze pozorovat na obrázcích 24 a 25, ale jinak žádné výrazné strukturní změny nebyly zaznamenány. Tvrdost po tepelném zpracování mírně klesla (viz. tab. 8), což může být způsobeno rozpadem eutektika, které obsahuje tvrdé částice  $\lambda_1$  fáze.

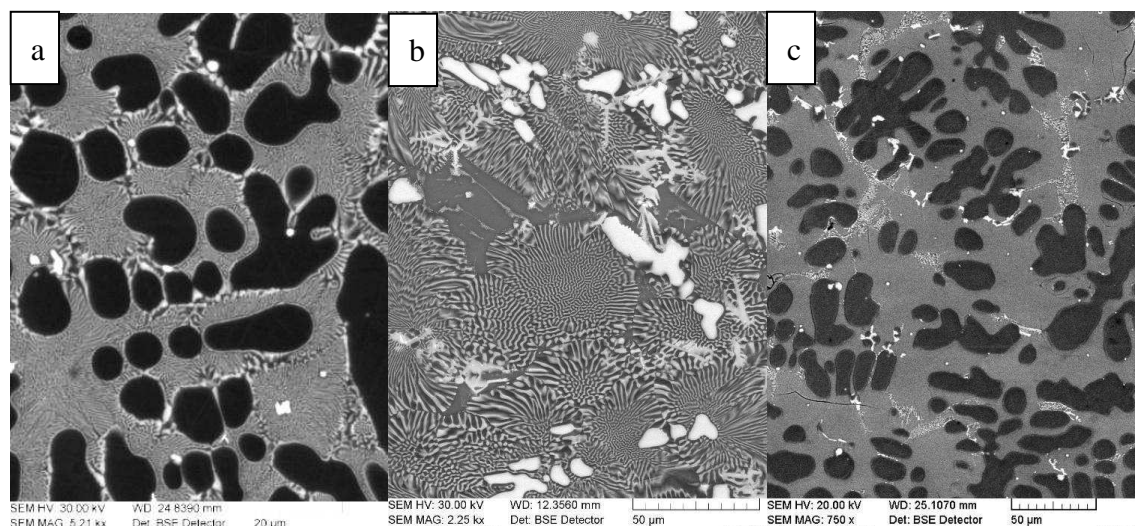
Přehled o objemových podílech jednotlivých fází u obou zkoumaných slitin před a po tepelném zpracování poskytuje tabulka 8.

**Tab. 8: Objemové zastoupení jednotlivých fází ve slitinách a jejich objemová tvrdost**

	Fe-Al (B2/D03)	$\lambda_1$ - hrubé částice	$\tau_1$	eutektikum (Fe-Al/ $\lambda_1$ )	Tvrdost HV1
30_10 ZS	2%	23%	4%	71%	615±10
30_10 TZ	21%	37%	42%		649±18
35_5 ZS	40%	3%	50%	7%	574±38
35_5 TZ	34%	3,5%	62,5		530±33

Z porovnání zastoupení fází u obou slitin je patrné, že struktura slitiny 30\_10 v litém stavu je tvořena především eutektikem a fází  $\lambda_1$ , kdežto slitina 35\_5 je tvořena fázemi Fe-Al (B2/D0<sub>3</sub>) a  $\tau_1$ . Lze tedy konstatovat, že vyšší přídavek zirkonia má za následek tvorbu fáze  $\lambda_1$  a naopak vyšší přídavek hliníku vede k přednostní tvorbě fáze  $\tau_1$ .

Toto tvrzení je možné podpořit porovnáním struktury zkoumaných slitin 30\_10 a 35\_5 se strukturou slitiny 30\_5 [12] viz obrázek 32 a,b,c.



**Obr. 32: Porovnání snímků SEM slitin v litém stavu a) 30\_5 b) 30\_10 c) 35\_5**

Ze snímků je zřejmé, že přídavek zirkonia vede k přednostní tvorbě eutektika a dendritů  $\lambda_1$  fáze. Naopak je mírně potlačena tvorba fází  $\tau_1$  a Fe-Al (B2/D0<sub>3</sub>). Při vyšším obsahu hliníku lze pozorovat úbytek eutektika a přednostní tvorbu  $\tau_1$  fáze.

---

## 6. Závěr

1. Struktura slitiny 30\_10 je v litém stavu tvořena převážně lamelárním eutektikem (Fe-Al /  $\lambda_1$ ), fází  $\lambda_1$  a  $\tau_1$  a ojediněle Fe-Al (B2/D0<sub>3</sub>). Po tepelném zpracování dochází k rozpadu eutektika a k nárůstu podílu dendritických útvarů fází  $\lambda_1$  a útvarů fáze Fe-Al (B2/D0<sub>3</sub>), matrice je tvořena fází  $\tau_1$ . Tvrdost slitiny je po TZ vyšší.
2. Matrice slitiny 35\_5 je tvořena v litém stavu fází  $\tau_1$  a dendrity fáze Fe-Al (B2/D0<sub>3</sub>). Místy lze pozorovat malé množství jemného eutektika a drobné útvary fáze  $\lambda_1$ . Po tepelném zpracování dochází k rozpuštění eutektika a ke změně morfologie fáze  $\lambda_1$ , která zkoagulovala do globulárních útvarů. U této slitiny naopak tvrdost po TZ mírně klesla.
3. Z porovnání slitin 30\_5 [12], 30\_10 a 35\_5 lze konstatovat, že vyšší obsah Zr vede v litém stavu ke tvorbě dendritů fáze  $\lambda_1$  a naopak ke snížení podílu fáze Fe-Al (B2/D0<sub>3</sub>). Vyšší obsah Al vede k tvorbě fáze  $\tau_1$  a také ke snížení zastoupení eutektika v objemu slitiny.

---

## Seznam literatury

- [1] Kratochvíl, P.: Slitiny na bázi aluminidu železa, základní fyzikálně metalurgické poznatky a konstrukční použití ve strojírenství. Hutnické listy č. 7-8 (1997) 46 - 52
- [2] Novák, V.: Intermetalika a jevy tvarové paměti. Fyzikální ústav Akademie věd ČR
- [3] <[http://www.spaceflight.esa.int/impress/text/education/Solidification/Intermetallics\\_Immiscibles.html](http://www.spaceflight.esa.int/impress/text/education/Solidification/Intermetallics_Immiscibles.html)>
- [4] <[http://www.benjamin.ic.cz/intermedialni\\_faze.pdf](http://www.benjamin.ic.cz/intermedialni_faze.pdf)>
- [5] Vedula K.: in [1], Vol. 2, p. 199-209
- [6] Deevi S.C., Sikka V.K.: Intermetallics 4 (1996), 357
- [7] McKamey C.G. et al.: J.Mater. Res. 6 (1991), 1779
- [8] <<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/cubic.html>>
- [9] Raghavan, V.: Al-Fe-Zr (Aluminium-Iron-Zirconium). Journal of Phase Equilibria and diffusion. 2006, Vol. 27, No. 3, p. 284-287
- [10] Stein, F., Sauthoff, G., Palm, M.: Phases and Phase Equilibria in the Fe-Al-Zr System, Z. Metallkd., 2004, 95(6), p 469-485
- [11] Stein, F.: Mechanical properties and ox behaviour of two phase iron aluminium alloys with Zr(Fe,Al)<sub>2</sub> Laves phase or Zr(Fe,Al)<sub>12</sub> TAl phase
- [12] Kejzlar, P., Kratochvíl, P.: Examination of the structure and the phase composition of the alloy Fe<sub>30</sub>Al<sub>5</sub>Zr
- [13] Kejzlar, P.: Vliv přísavku Zr na strukturu a mechanické vlastnosti aluminidů železa typu Fe<sub>30</sub>Al